

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-011262

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
B32B 7/02  
G02B 1/10  
G02B 5/20  
G02F 1/1333

(21)Application number : 2001-197767

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : TATSUTA SUMITAKA  
AONO TOSHIAKI  
ARAKAWA KOHEI

## (54) BASE PLATE FOR DISPLAY UNIT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a base plate for a display unit which has easy lightening and thinning, a strength against an impact, excellent flatness, adhesive properties to an ITO electrode, an easy manufacture, further excellent gas barrier properties at a high humidity, and a high performance in a wide range.

SOLUTION: The base plate for the display unit comprises a plastic film having a mean light transmittance at a wavelength of 400 to 700 nm of 70% or more and a glass transition point of 100° C or higher, and a gas barrier layer of a single or multi-component metal oxide glass by a sol-gel process. Or, the base plate for the display unit comprises a plastic film having a mean light transmittance at a wavelength of 400 to 700 nm of 70% or more and a glass transition point of 100° C or higher, and a gas barrier layer containing an inorganic layer-like compound and a single or multi-component metal oxide glass.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-11262

(P2003-11262A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 2 H 0 4 8
7/02	1 0 5	7/02	1 0 5 2 H 0 9 0
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 5/20	2 K 0 0 9
5/20		G 0 2 F 1/1333	5 0 0 4 F 1 0 0
G 0 2 F 1/1333	5 0 0		5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-197767 (P2001-197767)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 龍田 純隆

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 青野 俊明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置用基板

(57) 【要約】

【課題】 軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、平面性、ITO電極との密着性に優れ、製造が容易で、更に、高湿下でのガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を得る。

【解決手段】 波長400～700nmにおける平均光透過率が70%以上、ガラス転移点が100℃以上のプラスチックフィルムと、ゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスのガスバリア層と、を有することを特徴とする表示装置用基板、又は波長400～700nmにおける平均光透過率が70%以上、ガラス転移点が100℃以上のプラスチックフィルムと、無機層状化合物及び単一又は多成分系金属酸化物ガラスを含むガスバリア層と、を有することを特徴とする表示装置用基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長 400～700 nm における平均光透過率が 70%以上、ガラス転移点が 100℃以上のプラスチックフィルムと、ゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスのガスバリア層と、を有することを特徴とする表示装置用基板。

【請求項 2】 波長 400～700 nm における平均光透過率が 70%以上、ガラス転移点が 100℃以上のプラスチックフィルムと、無機層状化合物及び単一又は多成分系金属酸化物ガラスを含むガスバリア層と、を有す

【請求項 3】 波長 632.8 nm におけるレターデーション (Re) の値が、15 nm 以下である請求項 1 又は 2 記載の表示装置用基板。

【請求項 4】 無機層状化合物が、合成雲母である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 5】 無機層状化合物のアスペクト比が、20 以上である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 6】 無機層状化合物のアスペクト比が、100 以上である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 7】 無機層状化合物が、疎水性基を有する三級又は四級塩化合物により疎水化されたものである請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 8】 ガスバリア層の酸素透過率 (温度 40℃、湿度 90%) が、 $0.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$  以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 9】 ガスバリア層の上に、ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかを有する請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の表示装置用基板。

【請求項 10】 ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかの上に、透明導電層を有する請求項 9 記載の表示装置用基板。

【請求項 11】 ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかと、透明導電層と、の間にカラーフィルターを有する請求項 10 記載の表示装置用基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、パソコン、AV 機器、携帯電話、情報通信機器、ゲームやシミュレーション機器、及び、車載用のナビゲーションシステム等、種々の分野の表示装置、特に STN (スーパーツイステッドネマティック) 型の液晶表示装置、2 端子素子型液晶表示装置、3 端子素子型液晶表示装置等に好適な液晶表示装置に用いられる表示装置用基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、情報機器、通信機器等には、STN 型液晶表示装置、MIN 液晶表示装置、TFT 液晶表

示装置等が使用されている。これらの液晶表示装置用の基板としては、厚み 1 mm 以下のホウケイ酸ガラス板、ソーダライムガラス板、無アルカリガラス板等が用いられているが、ガラス基板は、耐衝撃性が低く、落下によって割れる等の問題があるため、耐衝撃性に優れたプラスチック基板で代替させるニーズが高い。

【0003】 しかしながら、プラスチック基板は、ガラス基板に比べ、水蒸気、酸素等に対するガスバリア性が低い。このため、好適に液晶の性能を維持するためには、高いガスバリア性が必要とされ、プラスチック基板にガスバリア性を付与する技術が種々検討されている。

【0004】 例えば、特許第 3054235 号公報には、ガスバリア層として、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ビニルアルコール及びその共重合体等の樹脂で形成された層、二酸化珪素等の無機化合物等の蒸着層等が開示されている。また、特許第 3059866 号公報には、厚み 0.0015～0.25 mm の超薄ガラスをプラスチックに貼り付ける方法が開示されている。

【0005】 しかしながら、ポリビニルアルコール (PVA) 等の有機物で、所望のガスバリア性を有する層を形成するには、厚い層を形成することが必要とされる。また、湿度によってガスバリア特性が大きく影響を受ける。この場合、無機化合物を用いれば、層の厚みを薄くすることはできるが、応力が加わるとひびが入ってしまったり、高コストになるという問題がある。更に、超薄ガラスを用いる場合には、超薄ガラスは割れ易く、歩留まり良く貼合せることが技術的に困難であり、高コストを招いてしまうという問題などがある。

【0006】 一方、無機層状化合物含有膜は、ガスや低分子化合物のバリア性が高く、このような無機層状化合物含有膜の中でも、バインダーとして水溶性ポリマーを用いた雲母/ゼラチン膜、雲母/PVA 膜はガスや低分子化合物等の透過抑制に顕著な効果を示すことが知られている (特開平 10-90828 号公報)。

【0007】 しかしながら、このような水溶性ポリマーをバインダーとするハイブリッド膜は、高温 (80%RH 以上) 下では、そのガスバリア効果が大きく低下してしまうという問題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、平面性、ITO 電極との密着性に優れ、製造が容易で、更に、高温下でのガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。請求項 1 の発明

は、波長 400～700 nm における平均光透過率が 70%以上、ガラス転移点が 100℃以上のプラスチックフィルムと、ゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスのガスバリア層と、を有することを特徴とする表示装置用基板である。

【0010】請求項2の発明は、波長 400～700 nm における平均光透過率が 70%以上、ガラス転移点が 100℃以上のプラスチックフィルムと、無機層状化合物及び単一又は多成分系金属酸化物ガラスを含むガスバリア層と、を有することを特徴とする表示装置用基板である。

【0011】請求項3の発明は、波長 632.8 nm におけるレターデーション (Re) の値が、15 nm 以下である請求項1又は2記載の表示装置用基板である。

【0012】請求項4の発明は、無機層状化合物が、膨潤性合成雲母である請求項1乃至3のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0013】請求項5の発明は、無機層状化合物のアスペクト比が、20以上である請求項1乃至4のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0014】請求項6の発明は、無機層状化合物のアスペクト比が、100以上である請求項1乃至5のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0015】請求項7の発明は、無機層状化合物が、疎水性基を有する三級又は四級塩化合物により疎水化されたものである請求項1乃至6のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0016】請求項8の発明は、ガスバリア層の酸素透過率 (温度 40℃、湿度 90%) が、 $0.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$  以下である請求項1乃至7のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0017】請求項9の発明は、ガスバリア層の上に、ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかを有する請求項1乃至8のいずれか1項記載の表示装置用基板である。

【0018】請求項10の発明は、ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかの上に、透明導電層を有する請求項9記載の表示装置用基板である。

【0019】請求項11の発明は、ハードコート層及び密着層の少なくともいずれかと、透明導電層と、の間にカラーフィルターを有する請求項10記載の表示装置用基板である。

【0020】本発明の表示装置用基板は、前記プラスチックフィルムと、前記ガスバリア層と、を有する。該ガスバリア層の第1の態様としてゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスから形成され、この金属酸化物ガラスはガスバリア性に優れたものであり、高性能な表示装置用基板が得られる。

【0021】また、ガスバリア層の第2の態様としてガスバリア性に優れた単一又は多成分系金属酸化物ガラス

及び無機層状化合物を含む。該無機層状化合物は、多数の薄片に劈開し、該薄片が、該ガスバリア層の厚み方向と略直交する方向に、互いにずれた状態で層状に重なり合っており、従ってガスが前記ガスバリア層を透過するためには、該ガスバリア層の一方の面から層に進入し、一旦、層状に多数分散した無機層状化合物の片の層壁に沿って層中を進行した後、層壁端部で層中を厚み方向に進行することを繰り返して、ガスバリア層の他の面まで到達することにより透過する必要がある。このため、ガスがガスバリア層を透過するためには、ガスバリア層中で、ガスバリア層の厚み方向の距離に比べて相当長い距離を進行する必要がある。その結果、ガスは、該ガスバリア層を殆ど透過することなく、本発明における表示装置用基板は、ガスバリア性に優れ、特に高温 (80%RH以上) 下でのガスバリア効果が大きいものである。

【0022】また、前記ガスバリア層においては、ゾルゲル法による金属酸化物ガラス及び無機層状化合物は、一般的な塗布方法により形成可能である。このため、製造が容易で生産性が高く、低コストで得られる。

【0023】この結果、ガスバリア性に優れた金属酸化物ガラス及び無機層状化合物をガスバリア層に含ませることにより、軽量化・薄型化が容易で、ひび等の衝撃に強く、平面性、ITO電極との密着性が高く、製造が容易で、更に、ガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板の提供が可能となる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の表示装置用基板について詳細に説明する。本発明の表示装置用基板は、プラスチックフィルムと、ガスバリア層と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0025】〔プラスチックフィルム〕前記プラスチックフィルムとしては、波長 400～700 nm における平均光透過率が 70%以上、ガラス転移点が 100℃以上であれば特に制限はなく、例えば、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAr)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ノルボルネン系ポリマー、ポリエステル、エポキシブタジエン共重合体、等の公知の材質からなるフィルムが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの2種以上を用い、積層構造のフィルムとしてもよく、これらの単量体からなる共重合体として用いてもよい。これらの中でも、透明性・複屈折の発現性が低い等の点で、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ノルボルネン系ポリマーなどが好ましい。

【0026】前記プラスチックフィルムの厚みとしては、80～500  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、100～300  $\mu\text{m}$  であることがより好ましい。前記厚みが、500  $\mu\text{m}$  を超えると、薄膜化・軽量化の点で、充分でな

い場合がある。

【0027】[第1の態様のガスバリア層] 前記ガスバリア層は、第一の態様としてゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスから形成されるものである。

【0028】前記金属酸化物ガラス膜は、加水分解可能な有機金属化合物を、水と有機溶媒とからなる反応液中において、ホウ素イオンの存在下でハロゲンイオンを触媒とし、pHを4.5～5.0に調整しながら加水分解、脱水縮合させた後、反応精製物をプラスチックフィルム等の基材表面に塗布し、200℃以下の温度でガラス化して得られるものである。

【0029】前記有機金属化合物は、加水分解が可能なものであればよく、特に限定されないが、例えば、一般式： $MR^m_m(OR^1)_{n-m}$  で表される金属アルコキシドである。式中Mは酸化数nの金属、 $R^1$  及び $R^2$  はアルキル基、mは0～(n-1)の整数を表す。 $R^1$  及び $R^2$  は同一でもよく、異なる基でもよい。なかでも好ましいのは、 $R^1$  及び $R^2$  が炭素原子4個以下のアルキル基、即ちメチル基 $CH_3$  (以下、Meで表す)、エチル基 $C_2H_5$  (以下、Etで表す)、プロピル基 $C_3H_7$  (以下、Prで表す)、イソプロピル基 $i-C_3H_7$  (以下、i-Prで表す)、ブチル基 $C_4H_9$  (以下、Buで表す) イソブチル基 $i-C_4H_9$  (以下、i-Buで表す) 等の低級アルキル基が好適に用いられる。

【0030】前記金属アルコキシドとしては、例えば、リチウムエトキシド $LiOEt$ 、ニオブエトキシド $Nb(OEt)_5$ 、マグネシウムイソプロポキシド $Mg(OPr-i)_2$ 、アルミニウムイソプロポキシド $Al(OPr-i)_3$ 、亜鉛プロポキシド $Zn(OPr)_2$ 、テトラエトキシシラン $Si(OEt)_4$ 、チタンイソプロポキシド $Ti(OPr-i)_4$ 、バリウムエトキシド $Ba(OEt)_2$ 、バリウムイソプロポキシド $Ba(OPr-i)_2$ 、トリエトキシボラン $B(OEt)_3$ 、ジルコニウムプロポキシド $Zr(OPr)_4$ 、ランタンプロポキシド $La(OPr)_3$ 、イットリウムプロポキシド $Y(OPr)_3$ 、鉛イソプロポキシド $Pb(OPr-i)_2$  等が挙げられる。これらの金属アルコキシドは何れも市販品があり、容易に入手することができる。また、金属アルコキシドは、部分的に加水分解して得られる低縮合物も市販されており、これを原料として使用することも可能である。

【0031】前記加水分解が可能な有機金属化合物はそのまま反応に用いてもよいが、反応の制御を容易にするため溶媒で希釈して用いることが望ましい。希釈用溶媒は、上記の有機金属化合物を溶解することができ、かつ水と均一に混合することができるものであればよい。一般的には脂肪族の低級アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、プロ

ピレングリコール及びそれらの混合物等が好適に用いられる。また、ブタノール+セロソルブ+ブチルセロソルブ、あるいはキシロール+セロソルブ+アセテート+メチルイソブチルケトン+シクロヘキサン等の混合溶媒を使用することもできる。

【0032】前記有機金属化合物の中で金属がCa、Mg、Al等である場合には、反応液中の水と反応して水酸化物を生成したり、炭酸イオン $CO_3^{2-}$  が存在すると炭酸塩を生成して沈澱を生ずるため、隠蔽剤としてトリエタノールアミンのアルコール溶液を添加することが望ましい。溶媒に混合溶解するときの有機金属化合物の濃度は、通常70質量%以下、特に5～70質量%の範囲に希釈して使用することが望ましい。

【0033】前記反応液は、一般に水と有機溶媒とからなる。反応液に用いる有機溶媒としては、水及び酸、アルカリと均一な溶液をつくるものであればよく、通常前記有機金属化合物の希釈に用いる脂肪族の低級アルコール類が好適である。低級アルコール類のなかでも、メタノール、エタノールより炭素数の多いプロパノール、イソプロパノール、ブタノール及びイソブタノールが好ましい。これは、生成する金属酸化物ガラスの膜の成長が安定であるためである。反応液を構成する水と有機溶媒の割合は、水の濃度として0.2～50モル/リットルの範囲であればよい。

【0034】前記反応液中において、ホウ素イオンの存在下に、ハロゲンイオンを触媒として有機金属化合物を加水分解することを特徴とする。ホウ素イオン $B^{3+}$  を与える化合物としては、トリアルコキシボラン $[B(OR)_3]$  が用いられる。なかでもトリエトキシボラン $[B(OEt)_3]$  は好適である。反応液中の $B^{3+}$  イオン濃度は1.0～10.0モル/リットルの範囲であることが好ましい。又はハロゲンイオンは $F^-$  及び $Cl^-$  もしくはこれらの混合物が用いられる。用いる化合物としては、上記反応液中で $F^-$  イオン及び $Cl^-$  イオンを生ずるものであればよく、例えば $F^-$  イオン源にはフッ化水素アンモニウム( $NH_4F \cdot HF$ )、フッ化ナトリウム( $NaF$ )等、 $Cl^-$  イオン源には塩化アンモニウム( $NH_4Cl$ )等が好適である。

【0035】前記反応液中の上記ハロゲンイオンの濃度は、製造しようとする金属酸化物ガラスの膜厚その他の条件によって異なるため、範囲限定することが難しい。一般的には、触媒を含む反応液の合計質量に対して0.001～2モル/kg、特に0.002～0.3モル/kgの範囲が好ましい。前記ハロゲンイオンの濃度が0.001モル/kgより低いと、有機金属化合物の加水分解が十分に進行し難くなり、膜の形成が困難となる場合がある。一方、ハロゲンイオンの濃度が2モル/kgを超えると、生成する金属酸化物ガラスが不均一になり易いためいずれも好ましくない。

【0036】なお、反応時に使用したホウ素に関して

は、得られる金属酸化物の設計組成中に  $B_2O_3$  成分として含有させる場合は、その含有量に応じた有機ホウ素化合物の計算量を添加したまま生成物とすればよく、また、ホウ素を除去したいときは、成膜後、溶媒としてのメタノールの存在下、又はメタノールに浸漬して加熱すればホウ素はホウ素メチルエステルとして蒸発させて除去することができる。

【0037】有機金属化合物の加水分解反応は、通常所定量の有機金属化合物を所定量の水と有機溶媒との混合溶媒に混合溶解した主剤溶液と、所定量のハロゲンイオンを含有する所定量の反応液とを、所定の比で混合し十分に攪拌して均一な反応溶液とした後、酸又はアルカリで反応溶液の pH を希望の値に調整し、数時間熟成させる。ホウ素化合物は主剤溶液又は反応液に予め所定量を混合溶解しておく。アルコキシボランを用いる場合は、他の有機金属化合物と共に主剤溶液に溶解するのが有利である。

【0038】反応溶液の pH は、目的によって選択しなければならない。即ち、金属酸化物ガラスの膜を目的とするときは、例えば、塩酸等の酸を用いて pH を 4.5 ～ 5 の範囲に調整して熟成させる。この場合は、例えば、指示薬としてメチルレッド+プロモクレゾールグリーン等を用いると便利である。膜の形成は、熟成後の反応溶液をそのまま、又は必要ならば適当な増粘剤を加えて前記プラスチックフィルム等の基材表面に塗布し、200℃以下の温度に加熱して乾燥し、ガラス化させる。加熱に当たっては、特に 50～70℃の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散）工程を経た後さらに昇温する。この乾燥は特に無孔化膜の形成に重要である。

【0039】また、前記金属酸化物ガラス膜の製膜方法としては、膜に同一成分の同一濃度の主剤溶液及び反応液（ $B^{3+}$  及びハロゲンイオンを含む）を所定の pH に調整しながら逐次同一割合で追加添加することにより簡単に継続して製造することもできる。なお、上記した反応溶液の濃度は±5.0質量%の範囲で、水（酸又はアルカリを含む）の濃度は、±3.0質量%の範囲で、及びハロゲンイオンの濃度は±3.0質量%の範囲で変化させることができる。

【0040】このようにして得られる金属酸化物ガラス膜が本発明の第1の態様に係るガスバリア層を構成する。なお、ガスバリア層の特性については後述する。

【0041】〔第2の態様のガスバリア層〕前記ガスバリア層は、第2の態様として無機層状化合物及び単一又は多成分系金属酸化物ガラスを含むものである。この場合、単一又は多成分系金属酸化物ガラスとしては、前記第1の態様に係るゾルゲル法による単一又は多成分系金属酸化物ガラスと同じものを用いることができる。

【0042】—無機層状化合物—

前記無機層状化合物は、約10～15オングストローム

(Å) の厚さの単位結晶格子層を含む積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。このため、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に陽イオンを吸着し介在させている。これら層間に介在している陽イオン（交換性陽イオン）は、種々の陽イオンと交換される。特に、陽イオンのイオン半径が小さいと層状結晶格子間の結合が弱いので、水等により大きく膨潤する。膨潤した状態で無機層状化合物にシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。

【0043】前記無機層状化合物において、前記層間に介在する陽イオン（交換性陽イオン）は、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等であり、該陽イオンが、 $Li^+$ 、 $Na^+$  の場合には、イオン半径が小さいため、層状結晶格子間の結合が弱く、水中で大きく膨潤し、本発明に好ましく用いられる。

【0044】前記無機層状化合物としては、天然スメクタイト、合成スメクタイト等のスメクタイト、膨潤性合成雲母、パーミキュライト等の膨潤性の無機層状化合物が特に好適に挙げられる。

【0045】前記スメクタイトは、中心に Si が入った  $Si-O$  四面体が平面に広がった四面体シートと、Al、Mg 等の金属原子が中心に入った八面体シートと、が 2:1 で構成された構造を有する。

【0046】前記スメクタイトにおいて、四面体型では Si が Al に置換された構造、八面体型では Al が Mg に置換された構造となっているため、スメクタイトの結晶層は、プラス電荷が不足し、表面電荷がマイナスとなっている。前者の場合、四面体置換型（四面体荷電体）であり、例えば、バイデライト、ノントロナイト、ボルコンスコアイト、サボナイト、等が挙げられる。後者の場合、八面体置換型（八面体荷電型）であり、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト等が挙げられる。

【0047】前記スメクタイトのうち、天然スメクタイトとしては、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、等が製品化されている。合成スメクタイトとしては、サボナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、等が製品化されている。

【0048】前記膨潤性の無機層状化合物は、一般式： $A(B,C)_{2-3}Si_4O_{10}(OH,F,O)_2$  [但し、Aは、Na 及び Li の何れか、B 及び C は、Mg 及び Li の何れかである] 等で表される。

【0049】前記膨潤性合成雲母としては、例えば、Na テトラシクマイカ  $NaMg_2 \cdot 5(Si_4O_{10})F_2$ 、Na 又は Li テニオライト  $(NaLi)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、Na 又は Li ヘクトライト  $(NaLi)_{1/3}Mg_{2/3}Li_{1/3}(Si_4O_{10})F_2$ 、等が挙げられる。

【0050】前記無機層状化合物の中でも、水による膨

潤度が大きく、水中で容易に劈開し安定したゾルを形成し易い点で、ベントナイト、膨潤性合成雲母等が好ましく、特に、膨潤性合成雲母が好適である。

【0051】これらの無機層状化合物は、その表面が親水的であるため、水中に容易に膨潤し、シアーをかけることにより容易に分散する。このとき、水混和性の有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、アセトン等が挙げられる。

【0052】前記無機層状化合物の大きさとしては、厚みで1～50nmが好ましく、2～10nmがより好ましい。面サイズとしては、20～200,000nmが好ましく、40～20,000nmがより好ましい。アスペクト比としては、10～5,000が好ましく、20～5,000がより好ましく、40～3,000が更に好ましく、100～3,000が特に好ましい。該アスペクト比が、10未満であると、ガスバリア性が劣ることがある。

#### 【0053】疎水化無機層状化合物

前記無機層状化合物は、疎水性基を有する三級又は四級塩化合物により疎水化することが好ましい。このように疎水化した無機層状化合物を添加することにより、各種有機溶媒及び／又はポリシロキサン類に分散させることができる。

【0054】前記有機溶媒としては、高極性、低極性あるいは無極性の各種有機溶媒、具体的には、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；デカノール、ヘキサノール、デカノールのような高級アルコール類；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、パークロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミドのようなアミド類；酢酸エチルのようなエステル類及びフタル酸ジオクチド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散する。前記ポリシロキサン類としては、例えば、各種のシリコンオイル等に分散させることができる。

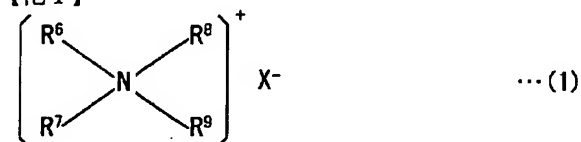
【0055】前記疎水性基を有する三級又は四級塩化合物としては、特に制限されないが、前記三級塩化合物としては、例えば、ジメチルヘキシルアミン塩酸塩、ジメチルオクチルアミン塩酸塩、ジメチルデシルアミン塩酸塩、ジメチルドデシルアミン塩酸塩、ジメチラウリルアミン塩酸塩、ジメチルステアリルアミン塩酸塩、ジメチルヤシアミン塩酸塩、ジメチルテトラデシルアミン塩酸塩、ジメチルオレイルアミン酢酸塩、ジメチルステアリルアミン酢酸塩、ジメチルステアリルアミノプロピル

アミン酸塩、ジメチルオクタデシルアミン酢酸塩等のアミン塩型；ラウリルピリジニウムクロライド、ミリスチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド等のピリジニウム塩型などを用いることができる。

【0056】前記四級塩化合物としては、下記一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩などが好適である。

【0057】

10 【化1】



〔式中、R<sup>6</sup>は炭素数8～22のアルキル基又はアルケニル基、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>はいずれも炭素数1～5のアルキル基又は(AO)、H基(但し、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基を示し、sは1～10の実数である)であって、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>のうちの少なくとも一つは(AO)、H基である。X<sup>-</sup>は対アニオンを示す。〕

【0058】式(1)中、R<sup>6</sup>は炭素数8～22、好ましくは12～20のアルキル基又はアルケニル基である。なお、R<sup>6</sup>は植物性及び動物性の天然脂肪酸残基である混合アルキル基、混合アルケニル基であっても構わない。

【0059】また、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、好ましくはオキシエチレン基を示し、sは1～10、好ましくは1～5である。

【0060】X<sup>-</sup>は、無機又は有機アニオンを示し、例えばCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>等の陰イオン、酢酸アニオン残基、メトサルフェートアニオンなどが挙げられる。

【0061】このような疎水性基を有する四級塩化合物としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ステアリルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂アルキルトリメ



チルアンモニウムクロライド、硬化牛脂アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、N-牛脂アルキルN, N, N', N', N'-ペンタメチルプロピレンジアンモニウムジクロライド、1-ヒドロキシ・エチル2-アルキル（硬化牛脂）イミダゾリン四級塩、ヤシアルキルイソキノリニウムブロマイド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、N, N-ジポリオキシエチレン N-ステアリル N-メチルアンモニウムクロライド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、N-ポリオキシエチレン N, N-ジオレイル N-メチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0062】前記無機層状化合物を疎水化する方法としては、無機層状化合物の層間に介在する陽イオンを前記疎水性基を有する三級又は四級塩化合物の疎水性基と交換することにより行うことができる。例えば、無機層状化合物を水中に分散させて、無機層状化合物の懸濁液を作成する。この場合、分散濃度は、特に制限されないが、通常1～15質量%である。次に、無機層状化合物の懸濁液に上述の疎水性基を有する三級又は四級塩化合物溶液を添加するか、又は逆に上述の疎水性基を有する三級又は四級塩化合物溶液に無機層状化合物の懸濁液を添加することによって、無機層状化合物と三級又は四級塩化合物との複合体を製造することができる。

【0063】この場合、三級又は四級塩化合物溶液の添加量は、無機層状化合物の陽イオン交換容量と当量用いることが望ましいが、これより少ない量でも製造することは可能であり、また、陽イオン交換容量に対して過剰量添加しても差し支えなく、具体的には、無機層状化合物の陽イオン交換容量の0.5～1.5倍量（ミリ当量換算）、特に0.8～1.2倍量であることが好ましい。

【0064】反応は室温でも十分進行するが、加温しても構わない。加温の最高温度は用いる三級又は四級塩化合物の分解点以下であれば任意に設定が可能である。次いで、固液を分離し、生成した無機層状化合物と三級又は四級塩化合物との複合体を水洗浄して、副生電解質を十分に除去する。これを乾燥し、必要に応じて粉碎することにより、疎水化された無機層状化合物が得られる。

【0065】第2の態様に係るガスバリア層における、前記無機層状化合物の含有量としては、組成物全体に対して1～50質量%、より好ましくは5～30質量%である。前記無機層状化合物の含有量が、1質量%未満であると、ガスバリア性が充分でない場合がある。一方、

50質量%を超えると、透明性、ヘイズの増加等が発生する場合がある。

【0066】前記ガスバリア層は、水等の溶媒を攪拌しながら、前記膨潤性の無機層状化合物を添加して充分水等になじませ、無機層状化合物を膨潤させた後、分散機にて分散させ、塗布等により形成する。これを、前記ガラス化前の金属酸化物ガラスのコーティング剤中に添加し攪拌した後、前記プラスチックフィルム上に塗布する方法、予め別々に製造した金属酸化物ガラス膜とプラスチックフィルムとを接着剤で貼合せる方法等により、形成することができる。

【0067】この場合、前記無機層状化合物は、表面が親水的であるため、水中で容易に膨潤しシエアーをかけることにより容易に分散する。この時、水混和性の有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類のほか、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、アセトン等を所望により加えることができる。

【0068】また、表面を四級塩界面活性剤等により疎水化処理した膨潤性の無機層状化合物を用いる場合、前記ガスバリア層は、疎水化処理した無機層状化合物を、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、プロパノール、イソプロパノール、四級塩炭素、パークロロエチレン、メチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、等の有機溶媒に充分なじませ、膨潤させた後、分散機にて分散し、塗布等により形成される。

【0069】前記分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル等の分散機、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等がある。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコムル、コロイドミル、ホモジナイザーディゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダーケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置等がある。前記分散機により分散され得られた分散物は、高粘度或いはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。塗布液に添加する際は、水又は溶剤で希釈し充分攪拌した後添加する。

【0070】＜ガスバリア層の特性＞前記第1及び第2の態様のガスバリア層の厚みとしては、0.1～10μmであることが好ましく、1～2μmであることがより好ましい。前記厚みが、0.1μm未満であると、ガスバリア性が充分でないことがある一方、10μmを超えると、薄膜化・軽量化の点で充分でないことがある。

【0071】本発明の第1及び第2の態様のガスバリア層の酸素透過率（温度40℃、湿度90%）としては、0.5ml/m<sup>2</sup>・atm・day以下が好ましく、0.2ml/m<sup>2</sup>・atm・day以下がより好まし



い。前記酸素透過率が、前記数値範囲内であれば、十分なガスバリア性を有するガスバリア層となる。尚、前記酸素透過率は、ガス透過率測定装置（モコン社製）により求めた値である。

【0072】〔その他の部材〕前記その他の部材としては、ハードコート層、保護層、密着層、透明導電層、カラーフィルター、等が挙げられる。

【0073】前記ハードコート層、保護層、密着層の材質としては、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_x\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}:\text{O}:\text{N}$ 、 $\text{Si}:\text{O}:\text{H}$ 、 $\text{Si}:\text{N}:\text{H}$ 、 $\text{Si}:\text{O}:\text{N}:\text{H}$ 、等の公知の材質が好適に利用できる。前記ハードコート層及び密着層は、前記ガスバリア層の上に配されるのが好ましい。

【0074】前記透明導電層の材質としては、ITO（酸化インジウムスズ）等の透明導電層の材質として公知のものが挙げられる。該透明導電層は、前記ハードコート層及び密着層の上に配されるのが好ましい。

【0075】前記カラーフィルターの材質としては、染料系（染色：フォトリソ、染料分散：エッチング）、顔料系（フォトリソ、エッチング、印刷、電着、蒸着）、金属酸化物系、コレステリック液晶系、等のカラーフィルターの材質として公知のものが挙げられる。該カラーフィルターは、前記ハードコート層及び密着層等と、前記透明導電層と、の間に配されるのが好ましい。

【0076】＜表示装置用基板の物性＞本発明の表示装置用基板の、波長 632.8 nm におけるレターデーション（ $\text{Re}$ ）の値としては、光学的等方に優れる点で、15 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以下

【0077】＜表示装置用基板の構成等＞本発明の表示装置用基板の構成としては、ガスバリア性、強度及びカール防止等の点で、前記プラスチックフィルムの両方の面上に、前記ガスバリア層を有するのが好ましい。また、本発明の表示装置用基板を液晶表示装置に用いる場合、少なくとも、液晶セルに接する側の面に、前記ガスバリア層を配置するのが特に好ましい。

【0078】＜表示装置用基板の用途等＞本発明の表示装置用基板は、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、平面性、ITO 電極との密着性、製造が容易で、更に、高温下でのガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示すため、種々の分野の表示装置として利用可能な液晶表示装置に特に好適に用いることができる。

【0079】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明について更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0080】〔実施例 1〕

主剤；テトラエトキシシラン  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  を質量で

5 : 1（溶媒）の比で水+メタノール+エタノール+イソプロパノール（以下、 $\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} + \text{EtOH} + \text{i-PrOH}$ のように表す）= 1 : 1 : 1 : 4 の割合からなる混合溶媒に混合し、この混合物に、さらに、トリエトキシボラン  $\text{B}(\text{OEt})_3$  を 0.2 モル/kg の割合で添加して、10 分間攪拌溶解して主剤を調製した。触媒；ハロゲンイオン源として酸性沸化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  を用い、上記主剤と同一の混合溶媒との合計質量に対する  $\text{F}^-$  濃度を 0.1 モル/kg となるように調製した。

【0081】上記のようにして調製した主剤と触媒とを質量比 3 : 1 の割合で混合して 10 分間攪拌した後、塩酸とアンモニア水を用いて、混合液の pH を 5.0（指示薬としてメチルレッド+プロモクレゾールグリーンのエタノール溶液を使用）に調整し、3 時間熟成し加水分解、脱水縮合させてコーティング剤とした。

【0082】このコーティング剤を 100  $\mu\text{m}$  厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア 1600）に 10  $\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、塗布フィルムを 50 ~ 70℃ の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃ で 30 分間保持して焼成しガラス化させて、実施例 1 の表示装置用基板を作製した。

【0083】〔実施例 2〕実施例 1 のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母（ME-100（コープケミカル社製））を 5 質量% 添加したコーティング剤を 100  $\mu\text{m}$  厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア 1600）に 10  $\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、塗布フィルムを 50 ~ 70℃ の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃ で 30 分間保持して焼成しガラス化させて、実施例 2 の表示装置用基板を作製した。

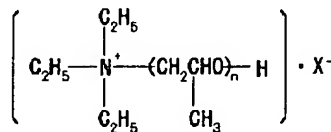
【0084】〔実施例 3〕実施例 1 のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母（ME-100（コープケミカル社製））を 10 質量% 添加したコーティング剤を 100  $\mu\text{m}$  厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア 1600）に 10  $\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、得られた塗布フィルムを 50 ~ 70℃ の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃ で 30 分間保持して焼成しガラス化させて、実施例 3 の表示装置用基板を作製した。

【0085】〔実施例 4〕実施例 1 のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母（ME-100（コープケミカル社製））を 20 質量% 添加したコーティング剤を 100  $\mu\text{m}$  厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア 1600）に 10  $\mu\text{m}$  の膜厚で塗布し、得られた塗布フィルムを 50 ~ 70℃ の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃ で 30 分間保持して焼成しガラス化させて、実施例 4 の表示装置用基板を作製した。

【0086】〔実施例5〕実施例1のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母〔ME-100（コープケミカル社製）〕の表面を下記一般式で示される四級アンモニウム塩で疎水化した疎水性合成雲母を5質量%添加したコーティング剤を100 $\mu$ m厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア1600）に10 $\mu$ mの膜厚で塗布し、得られた塗布フィルムを50～70℃の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃で30分間保持して焼成しガラス化させて、実施例5の表示装置用基板を作製した。

【0087】

【化2】



（但し、 $n=25$ 、 $\text{X}=\text{Cl}$ を表す）

【0088】〔実施例6〕実施例1のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母〔ME-100（コープケミカル社製）〕の表面を実施例5と同様の四級アンモニウム塩で疎水化した疎水性合成雲母を10質量%添加したコーティング剤を100 $\mu$ m厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア1600）に10 $\mu$ mの膜厚で塗布し、得られた塗布フィルムを50～70℃の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工

10

程）を行った後、120℃で30分間保持して焼成しガラス化させて、実施例6の表示装置用基板を作製した。

【0089】〔実施例7〕実施例1のコーティング剤に対し、膨潤性合成雲母〔ME-100（コープケミカル社製）〕の表面を実施例5と同様の四級アンモニウム塩で疎水化した疎水性合成雲母を20質量%添加したコーティング剤を100 $\mu$ m厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア1600）に10 $\mu$ mの膜厚で塗布し、得られた塗布フィルムを50～70℃の温度区間を注意して徐々に昇温して予備乾燥（溶媒揮散工程）を行った後、120℃で30分間保持して焼成しガラス化させて、実施例7の表示装置用基板を作製した。

【0090】〔比較例1〕100 $\mu$ m厚のシクロオレフィン系化合物フィルム（商品名：ゼオノア1600）にポリビニルアルコールで厚さ10 $\mu$ mガスバリア層を塗布形成し、比較例1の表示装置用基板を作製した。

【0091】得られた実施例1～7及び比較例1の表示装置用基板について、下記方法により酸素透過率及び透湿率を測定した。結果を表1に示す。

【0092】＜酸素透過率の測定＞得られた表示装置用基板について、ガス透過率測定装置（モコン社製）により温度40℃、湿度90%下での酸素透過率を求めた。

【0093】＜透湿率の測定＞得られた表示装置用基板について、LYSSY社製 L80により透湿率を求めた。

【0094】

【表1】

	実施例							比較例1
	1	2	3	4	5	6	7	
酸素透過率 ( $\text{ml}/\text{m}^2/\text{atm}/\text{day}$ )	0.5	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	4.8
透湿率 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ )	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.13	0.23

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、軽量化・薄型化が容易で、衝撃に強く、平面性、ITO電極との密着性に優

れ、製造が容易であると共に、高湿度下でのガスバリア性に優れ、広帯域において高性能を示す表示装置用基板を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

G 0 2 F 1/1333

5 0 5

G 0 2 B 1/10

Z

(72)発明者 荒川 公平

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H048 AA05 AA12 AA18  
2H090 HD02 HD06 HD08 JA07 JB03  
JC07 JC18 JD05 JD11 LA04  
LA15  
2K009 AA15 BB02 CC03 CC42 CC45  
EE00  
4F100 AA00B AA17B AC05B AG00B  
AK01A AK02A BA02 BA03  
BA04 BA05 BA07 BA10A  
BA10C BA10D CC00C DE02B  
GB41 GB56E JA05A JB06B  
JD02 JD02B JD03B JG01D  
JK10 JK12C JK15 JL03  
JN01A JN01D YY00A

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**